

量子多体课程第二部分

“Welcome to the real world”

Many-body quantum systems from a computer ①
simulation perspective

(especially first-principle computational condensed matter physics) ②

Xin-Zheng Li & Jun-Ren Shi

School of Physics, Peking University

①理想的世界是理想的，现实的世界是残酷的，凝聚态体系是复杂和说不清楚的，但它又是真实的。

基于这个考虑，你们除了需要均仁（漂亮的理论），还是需要我的（我会把你拽到人世间，告诉你面对一个实际材料，你可以怎么从计算的角度，特别是具有预测能力的第一性原理计算的角度，去理解它的性质）。

量子多体课程第二部分

① 从对学科认识的角度，看看这部分讲啥？

如果我们停留在非相对论的角度，用去理解微观世界，在物理上，基本方程在1926年就已经提出。

Second Series

December, 1926

Vol. 28, No. 6

THE PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLECULES

By E. SCHRÖDINGER

ABSTRACT

The paper gives an account of the author's work on a new form of quantum theory. §1. The Hamiltonian analogy between mechanics and optics. §2. The analogy is to be extended to include real "physical" or "undulatory" mechanics instead of mere geometrical mechanics. §3. The significance of wave-length; macro-mechanical and micro-mechanical problems. §4. The wave-equation and its application to the hydrogen atom. §5. The intrinsic reason for the appearance of discrete characteristic frequencies. §6. Other problems; intensity of emitted light. §7. The wave-equation derived from a Hamiltonian variation-principle; generalization to an arbitrary conservative system. §8. The wave-function physically means and determines a continuous distribution of electricity in space, the fluctuations of which determine the radiation by the laws of ordinary electrodynamics. §9. Non-conservative systems. Theory of dispersion and scattering and of the "transitions" between the "stationary states." §10. The question of relativity and the action of a magnetic field. Incompleteness of that part of the theory.

$$\Delta\psi + 8\pi^2m(E - V)\psi/h^2 = 0, \quad (16)$$

之后，只要量子力学不错，我们对客观世界的认识也就应该清楚了。

但实际上不是这样。从单体到多体的过渡，概念上有很多漂亮的手段，实际处理起来，都是复杂的、dirty的。

以牛顿方程为例，它定义了经典力学。在它之后，数学与力学的发展是相互交织的，中心在法国。当18、19分析力学这些东西出来之后。物理学认为形式上已成熟，并把它踢了出去。但经典力学问题远没有解决，因为解析的手段太有限。在上世纪50年代计算作为一个强有力的工具进入力学研究之后，力学学科本身得到了质的发展。他们的很多研究也开始向微观层面过渡。其中很多研究，还需要回物理这边找工具。

量子多体课程第二部分

① 从对学科认识的角度，看看这部分讲啥？

从这个角度来说，当初把力学从物理分离出去，是否正确？我觉得没有固定答案，但每个人都可以想一下。你通过自己知识的积累，形成了对这个学科的认识之后，你就是你。当面对没有固定答案的问题你可以不停的产生出自己的见解，而这些见解是符合我们这个学科大家都公认的基本的思维范式（paradigm，不违背量子力学、统计物理等基本原理论）。你就是一个合格的研究人员。

说回量子多体问题，它的本质就是一个多体的薛定谔方程。怎么求解？人们发展出了二次量子化、纠缠态、格拉斯曼代数、高斯积分、费曼的路径积分方法（纠缠态下的表述形式）、微扰论（维克定理、费曼图）、……等方法。

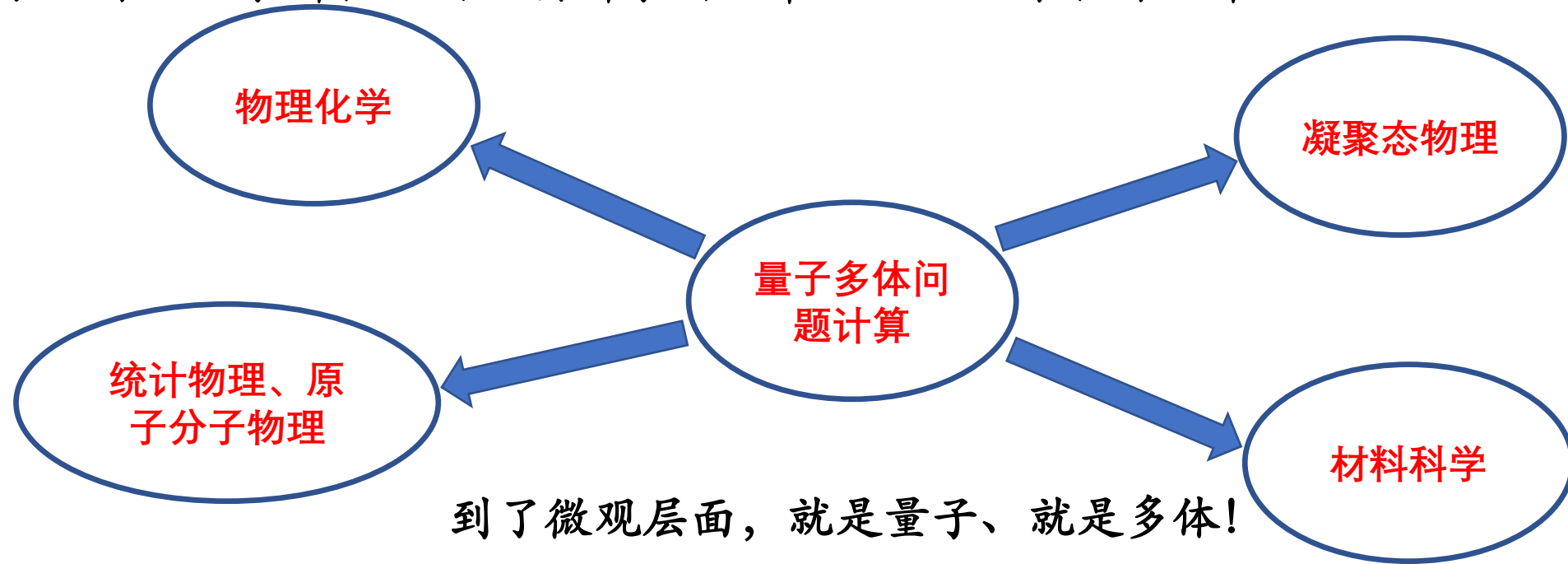
这些方法前半部分施老师都详细地讲过。它们更多的是一种语言，是一种描述多体量子系统的语言。多体量子系统这个问题在很长的时间内（或者是永远）都会是一个问题。需要专业的人士来研究。凝聚态物理的核心价值，很大程度上也在这里（多体+量子）。当然，多体量子物理不止是凝聚态。凝聚态体系的相互作用就是库仑作用。量子多体的相互作用可以是其它形式，可以很炫，对应复杂的哈密顿量。

量子多体课程第二部分

① 从对学科认识的角度，看看这部分讲啥？

这些新奇的哈密顿量怎么实现，冷原子方面的研究其实是给了我们一个自由度。它允许你构造哈密顿量，进而观测到一些新奇的现象。

与之相对应，凝聚态体系本身就是一个多体的、量子的体系。基于主讲人知识结构特征，我讲后半部分，有个明显的侧重点，就是凝聚态体系。由于计算是基本手段，所以我们直接说凝聚态计算。它包含基于模型哈密顿量的计算与第一性原理的计算两部分内容。我们都会提，但会倾向于后者。此学科在目前物质科学研究中的位置可下图理解。



量子多体课程第二部分

② “第一性原理” 什么意思？

ab initio, ab init. (量化群体), first-principles (凝聚态物理、材料)



中文：第一性原理

原意：from the beginning。理论中你有个基本假设，就是量子力学、统计物理是对的。在此基础上，你做近似，但你不假定其它东西。一个特征是polymorphous。

下面这些话你是否认同（请判断）？

1. 第一性原理就是密度泛函理论？
2. BCS理论是第一性原理的？
3. 凝聚体计算研究中，和第一性原理计算研究对应的是基于模型哈密顿量的计算研究。

为什么要关注第一性原理？

1. 基本微观理论。
2. 针对具体材料，有可预测性。
3. 结果很直观。
4. 现在看，挺有前途的。

量子多体课程第二部分

② “第一性原理” 什么意思？

第 1 条，共 50 条
作者: LEE, CT (LEE, CT); YANG, WT (YANG, WT); PARR, RG (PARR, RG)
作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
Yang, Weitao	C-1109-2008	

标题: DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY
来源出版物: PHYSICAL REVIEW B
卷: 37
期: 2
页: 785-789
DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
出版年: JAN 15 1988
被引频次合计: 54111

第 2 条，共 50 条
作者: Perdew, JP (Perdew, JP); Burke, K (Burke, K); Ernzerhof, M (Ernzerhof, M)
作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
burke, kieron	P-9201-2014	
djemia, philippe	F-4407-2010	0000-0003-4313-8731
Das, Bhaskar	J-4027-2012	0000-0001-7444-0701

标题: Generalized gradient approximation made simple
来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS
卷: 77
期: 18
页: 3865-3868
DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
出版年: OCT 28 1996
被引频次合计: 48322

② “第一性原理” 什么意思？

第 3 条，共 50 条
作者: BECKE, AD (BECKE, AD)
标题: DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR
来源出版物: PHYSICAL REVIEW A
卷: 38
期: 6
页: 3098-3100
DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098
出版年: SEP 15 1988
被引频次合计: 30573

前20位只有15、 18、 19、 20不是这个领域。

第 15 条，共 50 条
作者: YABLONOVITCH, E (YABLONOVITCH, E)
标题: INHIBITED SPONTANEOUS EMISSION IN SOLID-STATE PHYSICS AND ELECTRONICS
来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS
卷: 58
期: 20
页: 2059-2062
DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.2059
出版年: MAY 18 1987

光子晶体

第 18 条，共 50 条
作者: BINNIG, G (BINNIG, G); QUATE, CF (QUATE, CF); GERBER, C (GERBER, C)
作者识别号:

作者	ResearcherID 号	ORCID 号
Gerber, Christoph	G-4851-2011	

标题: ATOMIC FORCE MICROSCOPE
来源出版物: PHYSICAL REVIEW LETTERS
卷: 56
期: 9

AFM

页: 930-933
DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930
出版年: MAR 3 1986

量子多体课程第二部分

② “第一性原理” 什么意思？

这意味着什么？

1. 这些方法很重要。
2. 这个领域也不难（因此做的人多）。

一方面：

了解一些第一性原理计算方法一定程度上已经成为了现代从事物质科学研究的科研人员的一种必需。

另一方面：

对于从事这方面工作的科研人员，如何保持自己的不可替代性？也成了你必须考虑的问题。

1. 懂理论，如何将很多40-70年代发展的理论模型与第一性原理的方法结合起来，在今后10-20年（更远不敢说）无疑会成为很重要的事。
2. 会程序。

量子多体课程第二部分

简化问题：玻恩-奥本海默近似

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}) - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) + \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j), \end{aligned} \quad (1.2)$$

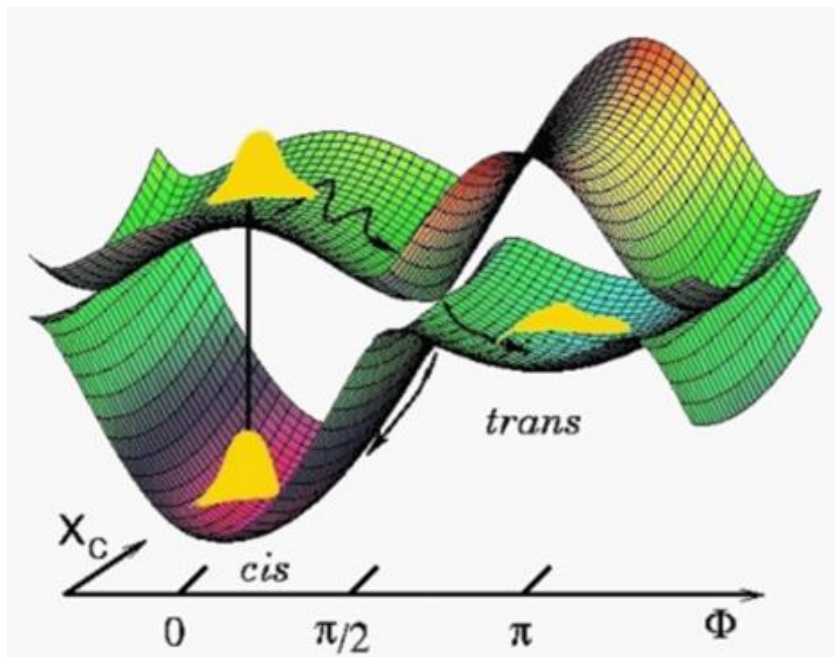


量子多体课程第二部分

特定外势下的多电子量子体系的本征值求解问题：

$$\hat{H}_e \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_e \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}) + \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j),$$



1927

№ 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln;
von M. Born und R. Oppenheimer

量子多体课程第二部分

课程后半部分的设置（结合前面提到的语言）？

- 电子结构**
1. Hartree、Hartree-Fock、Quantum Chemistry Methods (1次)
 2. Density-Functional Theory (2次)
 3. Quantum Monte-Carlo Method及其近期发展（陈基老师，1次）
- 静态原子核构型下
电子的基态结构
4. Many-Body Perturbation Theory and GW approximation (1次)
5. Time-Dependent Density-Functional Theory (1次)
- 静态原子核构型下
电子的激发态结构
-
- 电子 + 原子核**
6. Ensemble in Molecular Simulations, Molecular Dynamics, Enhanced Sampling (1次)
 7. Path-Integral Methods (1次)
- 开始考虑原子核统计效应
- ↓
8. Born-Huang Expansion (1次) → 第一性原理下beyond Harmonic的电-声耦合
- 所有原子、分子、凝聚态体系

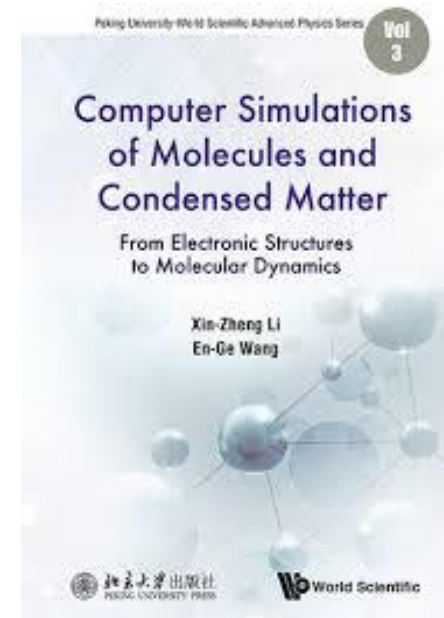
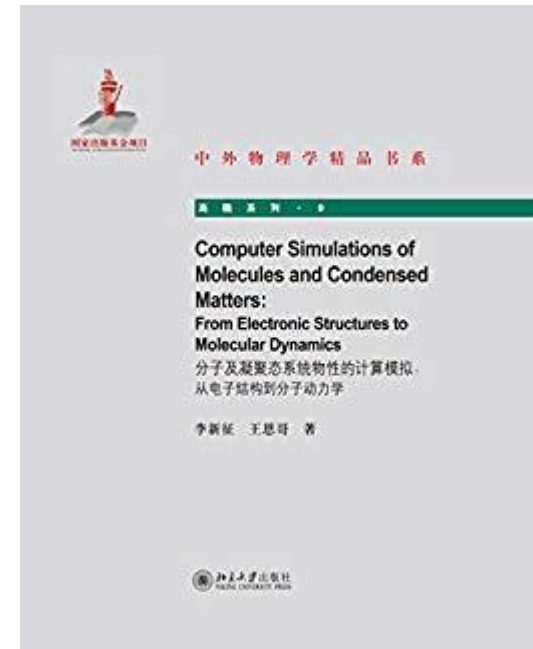
量子多体课程第二部分

电子结构这个词的意思:

Since the discovery of electron as a particle in 1896-1897, the theory of electrons in matter has ranked among the great challenges in theoretical physics. The fundamental basis for understanding materials and phenomena ultimately rests upon understanding electronic structure. [1]

[1] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods* (Univ. Princeton, Cambridge, 2004).

It is without any hesitation that we assent to R. M. Martin's point of view and take it as the first sentence when it comes to writing the introduction of this book on computer simulations of molecules and condensed matters. The electrons, being an interacting many-body entity, behave as a quantum glue which holds most of the matters together. Therefore, principles underlying the behavior of these electrons determine to a large extent properties of the system (electronic, optical, magnetic, mechanical, etc.) we are going to investigate. As a consequence, introduction to the computer simulation of molecules and condensed matters should naturally start from theories of electronic structures.



量子多体课程第二部分

电子结构这个词的意思：

One point implied in this statement is that the concept of electronic structures is polymorphous, in the sense that it covers all properties related to the electrons in matter. For example, it can refer to the total energy of the electrons, their density distribution, the energy needed for extracting (injecting) one electron out of (into) the system, their response to an external perturbation, etc.. These properties are in principle measured by different experiments and described using different theoretical methods. Therefore, when saying “electronic structures”, one must specify the specific property of the electrons it refers to and the theory we are using. Among the various properties and theories in describing the electronic system, we will focus on the ones concerning depicting the total energies and the spectroscopies of the system within the *ab initio* framework throughout this book. For electronic structure theories based on model Hamiltonian, e.g. the effective-mass envelope function and the tight-binding methods, which are equally important in molecular simulations but will not be discussed here, please refer to the seminal book of R. M. Martin in Ref. [1].

第二部分的内容，到了后期，**也会go beyond Richard Martin那本书。**

原因很简单：**知识结构。**

量子多体课程第二部分

Variational Principle:

$$E_e[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{When normalized}) \quad = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

… 极值对应本征态

量子多体课程第二部分

Variational Principle:

1. Ground State $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ $\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_j c_j \Psi_j \right\rangle = \sum_j c_j E_j \langle \sum_i c_i \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_j |c_j|^2 E_j$$

$$= |c_0|^2 E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j = \left(1 - \sum_{j=1} |c_j|^2\right) E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j$$

$$= E_0 + \sum_{j=1} |c_j|^2 (E_j - E_0) \geq E_0$$

在波函数变分时，控制能量期待值越来越小，波函数中激发态的部分自然会减小。

2. First Excited State When the trial wavefunction Ψ is orthogonal to Ψ_0

$$\Psi = \sum_{i=1} c_i \Psi_i$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_{i=1} c_i \Psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=1} c_j \Psi_j \right\rangle = \sum_{j=1} c_j E_j \langle \sum_{i=1} c_i \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{j=1} |c_j|^2 E_j$$

$$= |c_1|^2 E_1 + \sum_{j=2} |c_j|^2 E_j = E_1 + \sum_{j=2} |c_j|^2 (E_j - E_1) \geq E_1 \quad \dots\dots$$

第一讲：波函数方法

Hartree, Hartree-Fock, Quantum Chemistry Methods

乘积式下的波函数与力学量

从Hartree方法说起:

In 1927, a year after the publication of the Schrödinger equation, Hartree formulated what are now known as the Hartree equations for atoms, using the concept of self-consistency that Lindsay had introduced in his study of many electron systems in the context of Bohr theory.

Hartree assumed that the nucleus together with the electrons formed a spherically symmetric field. The charge distribution of each electron was the solution of the Schrödinger equation for an electron in a potential $v(r)$, derived from the field. Self-consistency required that the final field, computed from the solutions was self-consistent with the initial field and he called his method the self-consistent field method.

 自洽场（多体问题特有的）

D. R. Hartree, Proc. R. Soc. London **A113**, 621 (1928)
(right after Schrodinger Equation was proposed)

乘积式下的波函数与力学量

说明：不管多体波函数如何复杂，最终任何力学量矩阵元的求解，都会落在乘积式对应的矩阵元上（本征态即使不是乘积式，也是乘积式的线性组合）。

多电子波函数： $|\alpha_1 \cdots \alpha_n\rangle = |\alpha_1\rangle \cdots |\alpha_n\rangle$ 乘积式 (Tensor Products)

$$\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

坐标基下： (Negele & Orland教材1.2 Systems of Identical Particles)

$$\begin{aligned} \text{波函数: } (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) \\ = \langle r_1 | \alpha_1 \rangle \cdots \langle r_N | \alpha_N \rangle = \psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N) \end{aligned}$$

单体算符： (Negele & Orland教材1.3 Many-Body Operators)

$$\begin{aligned} (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N) &= \sum_{i=1}^N (r_1 \cdots r_N | \hat{h}_i | \alpha_1 \cdots \alpha_N) \quad \hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_j v(r_i - R_j) \\ &= \sum_{i=1}^N \prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle \\ \frac{(r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} &= \sum_{i=1}^N \frac{\prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\prod_{k \neq i} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle} = \sum_{i=1}^N \frac{\langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\langle r_i | \alpha_i \rangle} \end{aligned}$$

乘积式下的波函数与力学量

两体算符:

$$\frac{(r_1 \cdots r_N | \hat{V} | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\prod_{k \neq i \neq j} \langle r_k | \alpha_k \rangle (r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\prod_{k \neq i \neq j} \langle r_k | \alpha_k \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{(r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}$$

$$\text{总能: } E = \frac{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}$$

在坐标基下展开, 就是: (Negele & Orland教材, 公式1.30)

$$\begin{aligned} E &= \frac{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{(\alpha_1 \cdots \alpha_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} = \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_e | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \\ &= \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{H}_0 | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \\ &\quad + \frac{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \hat{V} | \alpha_1 \cdots \alpha_N)}{\int dr_1 \cdots \int dr_N (\alpha_1 \cdots \alpha_N | r_1 \cdots r_N) (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N)} \end{aligned}$$

乘积式下的波函数与力学量

$$\begin{aligned}
 E &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \hat{h}_i | \alpha_i \rangle}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) (r_i r_j | \hat{V} | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}} \\
 &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \int dr_k \int dr_l (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) (r_i r_j | \hat{V} | r_k r_l) (r_k r_l | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \quad (\text{Negele \& Orland 教材, 公式1.59}) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \int dr_k \int dr_l (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) \delta(r_i - r_k) \delta(r_j - r_l) v(r_i - r_j) (r_k r_l | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j (\alpha_i \alpha_j | r_i r_j) v(r_i - r_j) (r_i r_j | \alpha_i \alpha_j)}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\int dr_i \int dr_j \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle \alpha_j | r_j \rangle v(r_i - r_j) \langle r_i | \alpha_i \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}{\int dr_i \langle \alpha_i | r_i \rangle \langle r_i | \alpha_i \rangle \int dr_j \langle \alpha_j | r_j \rangle \langle r_j | \alpha_j \rangle}
 \end{aligned}$$

Hartree 方法

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i,j} v(r_i - R_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'})$$

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \langle r_1 | \alpha_1 \rangle \cdots \langle r_N | \alpha_N \rangle = \psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N)$$

$\psi_{\alpha_i}(r_i)$ 都归一化。

$$\text{变分对象: } E = \left(\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \left| \hat{H}_e \right| \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \right)$$

说明:

1. 在Hartree的框架下 Ψ 没有对称化;
2. 但同时, 由于Hartree考虑的也是一个全同粒子体系。因此上面的 $\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N}$ 中 $\alpha_1 \cdots \alpha_N$ 的顺序不重要。
3. 变分的时候是对基态变分。结合第二点, 我们可以用 $\Psi_{1 \cdots N}$ 表示。

基于此, 我们可以说这个量本身, 是个 $\Psi_{1 \cdots N}$ 的泛函, 而 $\Psi_{1 \cdots N}$ 由 $\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_N(r_N)$ 决定。这也就是说这个变分操作, 最终会落到 $\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_N(r_N)$ 上。

D. R. Hartree, Proc. R. Soc. London **A113**, 621 (1928)

Hartree 方法

$\psi_1(r_1)$ 到 $\psi_n(r_n)$ 是单粒子轨道，我们对它们的要求是正交归一。在这样一个限制下，对E的变分等价于对：

$$L = (\Psi_{1\dots N} | \hat{H}_e | \Psi_{1\dots N}) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle i | i \rangle - 1)$$

的变分。其中 ϵ_i 叫拉格朗日乘子，引入它是为了让我们更好地求 $\psi_i(r)$ 。

把 $\Psi_{1\dots n}$ 的具体形式代入：

$$\begin{aligned} L &= (\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) | \hat{H}_e | \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N)) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \\ &= \left(\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) \right| \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \right) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=i'}^N \int dr_i dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) \end{aligned}$$

Hartree 方法

开始做变分，变一个自由度， ψ_j 变作 $\psi_j + \delta\psi_j$ 。与之相应， L 变为 $L + \delta L$ 。 δL 是个数， $\delta\psi_i$ 是个函数。我们看的是 $\delta L / \delta\psi_j$ 。

换句话说，波函数作为坐标，坐标发生一个小的变化，看响应。响应要为零，才说明状态稳定。跟经典力学里面稳定点受力情况为零是一个道理。

$$\begin{aligned} L + \delta L &= (\psi_1(r_1) \cdots \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) \cdots \psi_N(r_N) | \sum_{i=1}^N \hat{h}_i | \psi_1(r_1) \cdots \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) \cdots \psi_N(r_N)) \\ &+ (\psi_1(r_1) \cdots \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) \cdots \psi_N(r_N) | \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^n v(r_i - r_{i'}) | \psi_1(r_1) \cdots \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) \cdots \psi_N(r_N)) \\ &- \sum_{i \neq j}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) - \epsilon_j (\langle \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j \rangle - 1) \end{aligned}$$

对 i 与 i' 两个指标都加和，每个指标都走遍从 1 到 N 。

$$\begin{aligned} &= \sum_{i \neq j}^N \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_j + \delta\psi_j | \hat{h}_i | \psi_j + \delta\psi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i' \neq j}^N \int dr_i dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \\ &+ \sum_{i \neq j}^N \int dr_i dr_j v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 |\psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j)|^2 \end{aligned}$$

1/2 没了，原因是在对 $i \neq i'$ 的加和过程中，两者各有一次机会等于 j 。这时对应的就是对不等于 j 的那个求和。我们统一写为对 i 加和，要求它不等于 j 。

$$\begin{aligned} &\xrightarrow{\text{对 } i \text{ 加和。}} \\ &- \sum_{i \neq j}^N \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1) - \epsilon_j (\langle \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j \rangle - 1) \end{aligned}$$

Hartree 方法

用 $L + \delta L$ 减去 L ，保留到 $\delta\psi_j$ 的一阶：

$$\begin{aligned}\delta L = & \langle \delta\psi_j | \hat{h}_i | \psi_j \rangle + \text{c.c.} \\ & + \sum_{i \neq j}^N \int dr_i dr_j v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 \delta\psi_j^*(r_j) \psi_j(r_j) + \text{c.c.} \\ & - \epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}\end{aligned}$$

要想让 $\delta L / \delta\psi_j = 0$ ， ψ_j 就得满足：

$$-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \psi_j(r_j) + \sum_i v(r_j - R_i) \psi_j(r_j) + \sum_{i \neq j}^N \int dr_i v(r_i - r_j) |\psi_i(r_i)|^2 \psi_j(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

这个就是Hartree方程。为了让它看起来更好看一些，我们还可以把最后的势能部分分成一个总的背景静态场，和一个自相互作用修正：

$$-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \psi_j(r_j) + \sum_i v(r_j - R_i) \psi_j(r_j) + \int dr_i v(r_i - r_j) n(r_i) \psi_j(r_j) + V_j^{\text{SIC}}(r_j) \psi_j(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

其中：

$$V_j^{\text{SIC}}(r_j) = - \int dr_i v(r_i - r_j) |\psi_j(r_i)|^2$$

它的作用，是把电子和其自身相互作用修正掉。这个是量子多体理论里的一个基本要求，但实际上，很多现行方法也无法满足这一点。一定程度上，你可以把它看作了解多体理论的天堂，和实际计算方法的现实，之间差别的一个小镜子。后面我们有讨论。

Hartree 方法

最后说一下总能。由于 $(\Psi_{1\dots N}|\hat{H}_e|\Psi_{1\dots N})$ 等于:

$$\left(\psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \left| \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'}^N v(r_i - r_{i'}) \right| \psi_1(r_1) \cdots \psi_N(r_N) \right)$$

而 ϵ_j 满足的方程式为:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(r_i) + \sum_k v(r_i - R_k) \psi_i(r_i) + \sum_{i' \neq i}^N \int dr_{i'} v(r_i - r_{i'}) |\psi_{i'}(r_{i'})|^2 \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i)$$

因此, ϵ_i 加和的时候, 会存在一个电子间相互作用势的重复计算。基于这个原因, 如果我们严格按照第一式来求Hartree近似下的总能的话, 我们会得到:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Hartree 方法

前面提到，Hartree 方法的一个价值在于它是一种自洽场的方法。之前在量子单体问题中，这个处理是不需要的。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \leftarrow$$

$$V^H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$V_i^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) = - \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$\hat{h}_i = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V_i^{\text{SIC}}(\mathbf{r}) \right]$$

$$\hat{h}_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \leftarrow$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

The wavefunctions from this theory did not satisfy the Pauli exclusion principle for which Slater showed that determinantal functions are required.

J. Slater and H. C. Verma, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929)

V. Fock published the "equations with exchange" now known as Hartree–Fock equations.

Many-body wave function (Permanent积和式或Determinant行列式) :

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N! \prod n_\alpha!}} \text{Per}(\psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N))$$

对费米子体系:

$$\Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} = (r_1 \cdots r_N | \alpha_1 \cdots \alpha_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Per}(\psi_{\alpha_1}(r_1) \cdots \psi_{\alpha_N}(r_N))$$

变分对象: $E = \langle \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \cdots \alpha_N} \rangle$

V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)

交换对称性、Hartree-Fock方法

变分对象: $E = \langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \rangle$

说明:

1. 波函数 Ψ 对称化;
2. 由于考虑的是一个全同粒子体系, 上面的 $\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}$ 中 $\alpha_1 \dots \alpha_N$ 的顺序不重要。
3. 变分的时候是对基态变分。结合第二点, 我们可以用 $\Psi_{1\dots N}$ 表示。

同时, 最重要的差别:

我们说 E 这个量本身, 是 $\Psi_{1\dots N}$ 的泛函, 而 $\Psi_{1\dots N}$ 由 ψ_i 的函数形式决定。与Hartree方法不同的地方是, 由于粒子交换, ψ_i 这个函数的输入, 不再一定是 r_i , 可以是任意一个 r_j 。因此, 我们在变分的时候, 变换的仍然是 ψ_i 的形式, 它变为 $\psi_i + \delta\psi_i$ 。只是, 在转换到坐标基下进行操作的时候, 会出现 $\psi_i(r_j) + \delta\psi_i(r_j)$ 。

V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)

交换对称性、Hartree-Fock方法

坐标基下的波函数:

$$\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

对于变分而言, 我做的事情是把 ψ_j 变为 $\psi_j + \delta\psi_j$ 。相应的, 多体波函数变为:

$$\begin{aligned} & \Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) + \delta\psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

和Hartree方法类似，我们对单粒子波函数的要求也是正交归一。在这样一个限制下，对E的变分等价于对：

$$L = \langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i (\langle i | i \rangle - 1)$$

这里也有一系列的拉格朗日因子，它们的引入也是为了求解单粒子波函数方便。

下面我们要看的，就是波函数 ψ_j 作为坐标，发生一个小的变化后，拉格朗日量的响应。

$$\Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) + \delta\psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

对单体算符而言，一个行列式有 $N!$ 项，每项是一个乘积式，有 $\delta\psi_j$ 的贡献。对于每个 $\delta\psi_j$ ，不管它的输入是什么，单体算符的期待值一样。因此，在扰动 $\delta\psi_j$ 后，单体算符对拉格朗日量的贡献如下：

交换对称性、Hartree-Fock方法

$$\langle \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j \rangle + \text{c.c.}$$

和Hartree方法对比，拉格朗日因子部分对拉格朗日量变化的贡献是：

$$-\epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}$$

变化只能出现在两体算符部分。要了解这部分的变化，我们还是要看多体波函数：

$$\Psi_{1\dots N} + \delta\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \boxed{\psi_i(r_i)} & \cdots & \boxed{\psi_i(r_j)} & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) + \delta\psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) + \delta\psi_j(r_2) & \cdots & \boxed{\psi_i(r_i) + \delta\psi_i(r_i)} & \cdots & \boxed{\psi_j(r_j) + \delta\psi_j(r_j)} & \cdots & \psi_j(r_N) + \delta\psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

其中，相互作用的两个电子都处在不是j的态时候，它们产生的L与L + δL 是完全一样的， δL 为零。只有当一个处在j、一个处在另一个态（记为i）时，才对 δL 有贡献。

交换对称性、Hartree-Fock方法

说白了，我们看的就是下面这个量对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 的积分：

$$\frac{1}{2} \left[\psi_i^*(\mathbf{r}_i) (\psi_j^*(\mathbf{r}_j) + \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j)) - (\psi_j^*(\mathbf{r}_i) + \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i)) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \right] v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \left[\psi_i(\mathbf{r}_i) (\psi_j(\mathbf{r}_j) + \delta\psi_j(\mathbf{r}_j)) - (\psi_j(\mathbf{r}_i) + \delta\psi_j(\mathbf{r}_i)) \psi_i(\mathbf{r}_j) \right]$$

减去：

$$\frac{1}{2} \left[\psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_j^*(\mathbf{r}_j) - \psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \right] v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \left[\psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) \right]$$

对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 的积分。保留到一阶，具体写下来，就是：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) + \text{c.c.} \\ & - \frac{1}{2} \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_i^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) - \text{c.c.} \end{aligned}$$

其中第一行对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 积分的时候，可以合在一起，写成：

$$\int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) + \text{c.c.}$$

第二行对 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$ 积分的时候，可以合在一起，写成：

$$- \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \delta\psi_j^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \psi_j(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_j) - \text{c.c.}$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

合在一起，单体项是：

$$\langle \delta\psi_j | \hat{h}_j | \psi_j \rangle + \text{c.c.}$$

两体项是：

$$\int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \delta\psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_i(r_i) \psi_j(r_j) - \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \delta\psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j) + \text{c.c.}$$

拉格朗日因子项是：

$$-\epsilon_j \langle \delta\psi_j | \psi_j \rangle - \text{c.c.}$$

三者合在一起，如果我们要求总的拉格朗日量对 $\delta\psi_j^*(r_j)$ 变分为零， ψ_j 这个函数要满足的式子就是：

$$\hat{h}_j \psi_j(r_j) + \sum_{i \neq j} \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_i(r_i) v(r_i - r_j) \psi_j(r_j) - \sum_{i \neq j} \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_j(r_i) v(r_i - r_j) \psi_i(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

这也可以写成：

$$-\frac{1}{2} \nabla_j^2 \psi_j(r_j) + \sum_i v(r_j - R_i) \psi_j(r_j) + \int dr_i n(r_i) v(r_i - r_j) \psi_j(r_j) - \sum_i \int dr_i \psi_i^*(r_i) \psi_j(r_i) v(r_i - r_j) \psi_i(r_j) = \epsilon_j \psi_j(r_j)$$

交换对称性、Hartree-Fock方法

其中，第三项是胶体势，第四项是非局域的交换项。它们之间 $i = j$ 的部分相互抵消。

关于总能，它有两种表述方式，第一种表述方式，就是我们老老实实地去算： $\langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} | \hat{H}_e | \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} \rangle$ 结果就是：

$$E = \sum_i \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_{i'} n(r_i) n(r_{i'}) v(r_i - r_{i'}) - \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j)$$

第二个方式，和Hartree方法一样，利用拉普拉斯因子加和，再减去多算的1/2项，结果就是：

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_{i'} n(r_i) n(r_{i'}) v(r_i - r_{i'}) + \frac{1}{2} \int dr_i \int dr_j \psi_i^*(r_i) \psi_j^*(r_j) v(r_i - r_j) \psi_j(r_i) \psi_i(r_j)$$

这些东西出来以后，我们下一步要做得就是自洽。和Hartree对比，就是多了交换项。这个交换项的特征是非局域的。

交换对称性、Hartree-Fock方法

这套东西，如果我们用一个更漂亮的语言表述出来，我们可以在讨论很多性质的时候更容易。比如我们可以用下面三个算符表述出单体波函数态要满足的方程：

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

其中： $\hat{h}\psi_i(r_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(r_i) + \sum_k v(r_i - R_k)\psi_i(r_i)$

$$\hat{J}_j\psi_i(r_i) = \int dr_j \psi_j^*(r_j)\psi_j(r_j)v(r_i - r_j)\psi_i(r_i) \quad \hat{K}_j\psi_i(r_i) = \int dr_j \psi_j^*(r_j)\psi_i(r_j)v(r_i - r_j)\psi_j(r_i)$$

单体波函数方程就是： $\hat{f}\psi_i(r_i) = \epsilon_i\psi_i(r_i)$ 这个 $\hat{f}$ 在文献中就直接称为Fock Operator。

而总能，也可以写成更漂亮的方式：

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

这里用的是行列式，这个是关键。拉格朗日乘子，用类似的方式表达，就是：

$$\epsilon_i = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

Koopmans Theorem

最早, Koopmans Theorem在1934年提出的时候, 就说了这样一个事情: 在frozen orbital approximation的框架下, Hartree-Fock Approximation里面那个拉格朗日因子对应的最高被占据态能量和最低未被占据态能量, 也就是HOMO、LUMO, 是有物理意义的。它们的物理意义, 是它们分别对应电子的电离势和亲和能。

T. Koopmans, *Physica*. **1**, 104–113 (1934)

后来, 因为DFT里面也有单粒子轨道, 也有总能, 因此也有一个扩展的koopmans theorem。同时, 你只要是电子结构理论, 只要有单粒子轨道。人们都会那这个问题说事儿。

为理解这个关系, 我们把HOMO记为a, LUMO记为r。对HOMO, 有:

$$\epsilon_a = \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle$$

它对应什么? 我们看两个多电子系统的总能, 先看N电子系统, HOMO被占据:

$$E_N = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

再看N-1电子系统, HOMO的电子被拿走:

$$E_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} \langle \psi_i \psi_j | v | \psi_i \psi_j \rangle$$

Koopmans Theorem

两者求差：

$$\begin{aligned} E_N - E_{N-1} &= \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_a | v | \psi_i \psi_a \rangle \\ &= \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_a \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \psi_a \psi_j | v | \psi_a \psi_j \rangle = \epsilon_a \end{aligned}$$

对LUMO，道理完全一样：

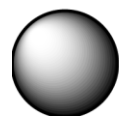
$$E_{N+1} - E_N = \epsilon_r$$

前提：Frozen-Orbital Approximation。这个前提问题很大。To cure this problem，也是后来整个GW近似community存在的价值。对应的一个很Fancy的实验，是ARPES。

Post-Hartree-Fock Methods

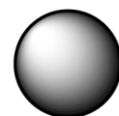
Hartree-Fock对两个体系是严格的：1. 单电子体系；2. 无相互作用的多电子体系。

Infinite basis set results



H

One electron
 $E_{\text{HF}} = -0.500\ 00\ \text{a.u.}$
 $E_{\text{exact}} = -0.500\ 00\ \text{a.u.}$



He

Two electrons
 $E_{\text{HF}} = -2.861\ 68\ \text{a.u.}$
 $E_{\text{exact}} = -2.903\ 72\ \text{a.u.}$
 Error $\sim 26\ \text{kcal mol}^{-1}$!

问题在哪里？ 答案： 组态相互作用（关联）。

$$\Psi_{1\dots N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \cdots & \psi_1(r_i) & \cdots & \psi_1(r_j) & \cdots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \cdots & \psi_2(r_i) & \cdots & \psi_2(r_j) & \cdots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_i(r_1) & \psi_i(r_2) & \cdots & \psi_i(r_i) & \cdots & \psi_i(r_j) & \cdots & \psi_i(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_j(r_1) & \psi_j(r_2) & \cdots & \psi_j(r_i) & \cdots & \psi_j(r_j) & \cdots & \psi_j(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \cdots & \psi_N(r_i) & \cdots & \psi_N(r_j) & \cdots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Post-Hartree-Fock Methods

处理方法，三种：

1. 组态相互作用 (CI) 类，基本思想是通过Slater行列式的线性组合考虑关联效应

其中，最传统的CI方法就是先解HF方程，产生一系列单粒子轨道。然后通过Slater行列式考虑不同的占据情况，线性叠加。叠加完了每个行列式前面有个展开系数，通过解久期方程，确定这些系数，进而确定多粒子态与相关所有物理量。

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \longrightarrow \Psi = a_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum_i \sum_r^{\text{occ. vir.}} a_i^r \Psi_i^r + \sum_{i < j} \sum_{r < s}^{\text{occ. vir.}} a_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \dots$$

这里的一个数值问题就是基组的完备性，也就是HF单粒子态，在描述包含了更高阶电子相互作用的时候，是否构成完备基？

如果你在展开的时候，没有考虑描述太多电子激发的组态，而只是single、double excitations，这个问题不严重。这也就是人们常说的CISD。这个时候人们一般用HF做SCF产生的轨道就可以。

如果你在展开的时候，如果考虑了包含很多电子激发的组态，那么HF的轨道就需要被update，再做上式的展开。这个update，你也不能考虑太多激发态，只能考虑低能激发轨道。这个就是人们常说的multiconfiguration self-consistent field (MCSCF)，比如：CASSCF (Complete active space SCF)、RASSCF (Restricted active space SCF)。

Post-Hartree-Fock Methods

在做完MCSCF优化轨道后，在做CI，也就是人们常说的Multireference CI (MRCI)，一般会被当作golden reference。

但此方法能做的体系都很小，最多几十个电子。面对实际系统几乎不可能。

2. 微扰型方法，Moller-Plesset (MP) Perturbation Theory

这个就和前面均仁讲的用费曼图展开，做能量加和加到特定阶，是完全一样了。加和到一阶，是HF；加和到二阶，是MP2；三阶，是MP3；四阶，是MP4。经验上MP2往往很好。

如果在这个过程中优化了轨道，就是CASPT2、RASPT2。

3. 耦合簇 (Coupled Cluster) 方法

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle$$

这个方法里面最关键的一个东西是叫cluster operator，也就是 $\hat{T}$ 。它本身是包含所有激发的，但我现在只让它包含single、double excitation (CCSD)，但是由于指数展开，disconnected clusters所对应的高级费曼图是可以被包含进去的。这个和RPA有像的地方，我只包含特定形式的费曼图，但我包含到无穷阶。这样也能达到好的数值效果。

- 这里对这些量化方法的介绍只是皮毛。每个方法的内部，都是很有技术含量的。